

BEST AVAILABLE COPY

Process for producing heat-expandable microcapsules

Patent Number: ☐ US2002180075
Publication date: 2002-12-05
Inventor(s): MASUDA TOSHIKI (JP); TOKUMURA SACHIKO (JP)
Applicant(s):
Requested Patent: ☐ WO0172410
Application Number: US20020111937 20020715
Priority Number(s): WO2001JP02300 20010322; JP20000132969 20000327
IPC Classification: B01J13/02
EC Classification: B01J13/16, C08F2/20, C08J9/00K, C08J9/20, C09D7/12S, C09D11/02B
Equivalents: ☐ EP1302239, ☐ US6903143

Abstract

A process for producing thermo-expansive microcapsules wherein a polymerizing mixture containing ethylenic unsaturated monomer and a blowing agent is suspend-polymerized to microencapsulate the blowing agent with the resultant polymer. The above-mentioned suspension-polymerization is performed with the presence of at least one compound selected from the group consisting of polypeptides and derivatives thereof as a suspension stabilizer. The process can control the particle size of microcapsules easily, attain stable reaction system and produce thermo-expansive microcapsules that disperse well in medium such as paint or inks.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年10月4日 (04.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/72410 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 13/16, C08F 2/18, C08J 9/20, C09D 7/12, 11/00, C08L 89/06 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田俊明 (MA-SUDA, Toshiaki) [JP/JP], 徳村幸子 (TOKUMURA, Sachiko) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府八尾市波川町2丁目1番3号 松本油脂製菓株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02300 (22) 国際出願日: 2001年3月22日 (22.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-132969 2000年3月27日 (27.03.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松本油脂製菓株式会社 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府八尾市波川町2丁目1番3号 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HEAT-EXPANDABLE MICROCAPSULES

(54) 発明の名称: 熱膨張性マイクロカプセルの製造方法

(57) Abstract: A process for producing heat-expandable microcapsules which comprises suspension-polymerizing a polymerizable mixture containing an ethylenic unsaturated monomer and an expanding agent and emicrocapsulating the expanding agent in the polymer thus formed. The above-described suspension polymerization is carried out in the presence of, as a dispersion stabilizer, at least one compound selected from the group consisting of polypeptides and derivatives thereof. By using this process, the particle size can be easily controlled and a stable reaction system can be formed so that heat-expandable microcapsules having an excellent dispersibility in vehicles such as coatings and inks can be produced.

(57) 要約:

エチレン性不飽和モノマーおよび膨張剤を含有する重合性混合物を懸濁重合に付して生成重合体により膨張剤をマイクロカプセル化した熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法。ポリペプチドおよびその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を分散安定剤として存在せしめて上記懸濁重合を実施する。この方法によれば、容易に粒径の制御ができ、安定な反応系を形成し、そして塗料やインク等の媒質中への分散性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを製造することができる。

WO 01/72410 A1

WO 01/72410 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

熱膨張性マイクロカプセルの製造方法

5 技術分野

本発明は熱膨張性マイクロカプセルの製造方法に関する。さらに詳しくは容易に粒径の制御が可能で、安定な反応系を形成し、そして塗料やインク等の媒質中への分散性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法に関する。

従来の技術

- 10 熱可塑性ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤を該ポリマーでマイクロカプセル化して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法は種々検討されてきた。特公昭42-286534号公報には熱膨張性マイクロカプセルに関する全般的な製造方法が開示されている。米国特許第3615972号にはポリマーシェルの厚さが均一な熱膨張性マイクロカプセルの製造方法が記載され
- 15 ている。また、日本特許第2894990号公報には、アクリロニトリル系モノマーを80%以上使用して耐熱性熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法が記載されている。

- これらの既知の方法では、分散安定剤としてコロイダルシリカのような無機添加剤、補助安定剤としてジエタノールアミン-アジピン酸縮合物のような有機添
- 20 加剤、必要に応じて重合助剤とを用いて懸濁重合することにより、熱膨張性マイクロカプセルを製造している。

- さらに、特開平11-209504号公報には、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類または硼酸の存在下に、発
- 25 泡剤と重合性単量体を含む重合性混合物を懸濁重合して発泡性マイクロスフェアを製造する方法が開示されている。同公報の段落【0023】には、この懸濁重合は、通常、分散安定剤（懸濁剤）を含有する水系分散媒体中で行われることが開示されている。また、分散安定剤の補助安定剤の具体例の1つとしてゼラチンが開示されている。

しかしながら、熱膨張性マイクロカプセルの上記製造方法では、粒径の調整に技術を要し、また、反応条件によっては、反応系が不安定になるという問題がある。さらに、得られたカプセルをポリマー、塗料、インク等の媒質中へ分散して用いられる際、その分散性が悪く、均一に分散させることが難しいという問題も

5 かかえている。その原因としては、従来用いている分散安定剤の分散性が不十分であり、その結果、粒径の調整が難しく、また反応系が不安定になるものと考えられる。一方、カプセルの各種媒質中への分散性不良に関しても、分散安定剤の分散性不安定による粒子同士の融着等が原因であると考えられる。

発明の開示

10 本発明の目的は、熱膨張性マイクロカプセルの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記問題を解決し、従来方法に比べて、容易に粒径の制御ができ、安定な反応系を形成し、そして塗料やインク等の媒質中への分散性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを製造することのできる、熱膨張性マイクロカプセルの製造方法を提供することにある。

15 本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、エチレン性不飽和モノマーおよび膨張剤を含有する重合性混合物を懸濁重合に付して生成重合体により膨張剤をマイクロカプセル化した熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法であって、ポリペプチドおよびその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物

20 を分散安定剤として存在せしめて上記懸濁重合を実施することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造方法によって達成される。

発明の好ましい実施態様

本発明は、上記のごとき特定の分散安定剤を用いることにより、従来方法とは異なった利点を奏する。従来方法においては、使用される有機添加剤と無機添加

25 剤との間にコンプレックスが形成され、それが分散安定剤として機能しているが、これらのコンプレックスは熱等によって不安定化され、反応の進行と共に分散機能が低下していき、その結果、反応系が不安定になるものと考えられる。本発明方法においては、ポリペプチド等と無機添加剤との間に同様にコンプレックスが

形成され、それによって従来と同様な分散性が得られるが、それだけでなく、ポリペプチド等自体が活性剤の作用を持っているため、安定な分散性が得られる。さらにはポリペプチド等の種類や分子量を変えることにより、容易に粒度分布の異なるカプセルを得ることができる。

- 5 本発明において用いられる分散安定剤としては、コラーゲン蛋白質を加水分解して得られるポリペプチドおよびその誘導体が好ましい。その具体例としては例えばカチオン化コラーゲンポリペプチド、高級アルキルカチオン化コラーゲンポリペプチド、エステル化コラーゲンポリペプチドおよびこれらのポリペプチドと脂肪酸との縮合物を好ましいものとして挙げることができる。上記縮合物として
- 10 は、例えばポリペプチドのヤシ油脂肪酸誘導体、ラウリン酸誘導体あるいはウンデシレン酸誘導体等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上一緒に用いられる。本発明で用いられる上記分散安定剤の平均分子量は好ましくは12,000以下であり、より好ましくは100~5,000であり、特に好ましくは300~3,000である。
- 15 上記分散安定剤と一緒に用いることができる従来公知の分散安定剤としては、例えばシリカ、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、塩化ナトリウムおよび硫酸ナトリウム等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上一緒に用いられる。
- 20 使用されるエチレン性不飽和モノマーとしては、例えばニトリル系モノマー、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、酢酸ビニルおよびブタジエン等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和モノマーは単独であるいは2種以上を組合せて使用することができる。好適な組合せは、得られるポリマーの軟化温度、耐熱性、耐薬品性および用途等に応じて適宜選択することができる。例えば、塩化ビニリ
- 25 デンを含む共重合体およびニトリル系モノマーを含む共重合体はガスバリアー性に優れ、またニトリル系モノマーを80重量%以上含む共重合体は耐熱性、耐薬品性に優れているので、かかる性質のポリマーの生成をめざすときは、上記のごときモノマーを使用すればよい。

本発明の重合を実施するに際しては、必要に応じて、架橋剤を添加することも

- 可能である。架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1, 3-ブチルグリコールおよびトリアリルイソシアネート等を好ましいものとして挙げられる。これらは単独であるいは2種以上一緒に使用することができる。

重合は、重合開始剤の存在下に行われ、生成された重合体はマイクロカプセルの壁材となる。

- 重合開始剤としては、例えば過酸化化物やアゾ化合物等の公知の重合開始剤を用いることができる。具体例としては例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルワレロニトリル)等が挙げられる。好適には、使用する重合性モノマーに可溶な油溶性の重合開始剤が使用される。

- 15 マイクロカプセル内に包含される揮発性膨張剤としては、生成したポリマーからなる壁材の軟化点以下でガス状になる物質が好ましい。かかる揮発性膨張剤としては、例えばプロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、メタンのハロゲン化物、テトラアルキルシランのごとき低沸点液体および加熱により熱分解してガス状になるAIBNのごとき化合物が挙げられる。これらのうち、好適には、イソブタン、ノルマルブタン、ノルマルペンタン、イソペンタンのごとき低沸点液体が用いられる。これらは単独、もしくは2種以上一緒に使用される。

- 25 本発明の熱膨張性マイクロカプセルの製造方法は、好ましくは、ポリペプチド、および/またはその誘導体と、従来公知の無機添加剤、必要に応じて重合助剤を添加した水性媒体を使用すること以外は、従来方法に従い、重合性モノマーおよび架橋剤を揮発性膨張剤および重合開始剤と混合し、該混合物を水性媒体中で懸濁重合することによって実施することができる。

重合性モノマー、架橋剤、開始剤、揮発性膨張剤、その他助剤等は、上記のごとく特に限定されるものではなく、従来公知のものが使用できる。

懸濁重合を行う水性媒体は、好ましくは、脱イオン水にポリペプチドのごとき上記分散安定剤および必要により従来公知の分散安定剤を加えて調整される。

- 5 本発明による熱膨張性マイクロカプセルの製造方法によれば、従来の製造方法に比べて粒径の制御が容易で、分散安定性に優れた反応系を得ることができ、さらに得られるカプセルは従来法により得られるこの種の製品に比べて、ポリマー、塗料、インク等様々な媒質中への分散性に優れた熱膨張性マイクロカプセルを得ることができる。

- 10 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明について詳細に説明する。これらの実施例は本発明を限定するものではない。

比較例 1

イオン交換水 600 g に、アジピン酸-ジエタノールアミン縮合物 1.5 g、コロイダルシリカ 20% 水溶液 60 g を加えた後、硫酸で pH を 3.0 から 3.

- 15 2 に調整し、均一に混合してこれを懸濁重合用の水相とした。

アクリロニトリル 150 g、メタクリル酸メチル 150 g、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン 1 g、石油エーテル 35 g およびイソブタン 10 g を混合し、攪拌し、溶解して、これを懸濁重合用の油相とした。

- 20 水相と油相を混合し、ホモキサーで 7,000 rpm で 2 分間攪拌して懸濁液とした。この懸濁液をセパラブルフラスコに移して窒素置換をしたのち、攪拌しつつ 60℃ で重合反応せしめた。

重合反応 4 時間後、系の温度上昇と共に系が不安定化して系全体が凝固した。

比較例 2

- 25 アジピン酸-ジエタノールアミン縮合物 1.5 g の代わりにゼラチン 1.5 g を用いる他は、比較例 1 と同様にして水相を調整し、重合反応を実施した。

重合反応 20 時間後、冷却し、濾過して固形分 60% の湿粉を得た。これを風乾したところ、カプセル同士の融着、凝集が起り、目的とするマイクロカプセルを得ることができなかった。

実施例 1

アジピン酸-ジエタノールアミン縮合物 1.5 g の代わりにポリペプチド（平均分子量 1,000）1.5 g を用いる他は、比較例 1 と同様にして調整し、重合反応を実施した。

- 5 重合反応 20 時間後、冷却し、濾過して固形分 70 % の湿粉を得た。これを風乾し、粉碎して目的とするマイクロカプセルを得ることができた。

得られたマイクロカプセルの粒径は 20 ~ 30 μm であった。

EVA ペースト中に分散させコーターにて紙に塗工したところ、滑らかな塗工性を有し、発泡後均一な塗工膜を得ることができた。

10 実施例 2

アジピン酸-ジエタノールアミン縮合物 1.5 g の代わりにポリペプチドとウンデシレン酸との縮合物（平均分子量 1,000）1.5 g を用いる他は、比較例 1 と同様にして調整し、重合反応を実施した。

- 15 重合反応 20 時間後冷却し、濾過して固形分 70 % の湿粉を得た。これを風乾、粉碎して目的とするマイクロカプセルを得ることができた。

得られたカプセルの粒径は 20 ~ 30 μm であった。

EVA ペースト中に分散させコーターにて紙に塗工したところ、滑らかな塗工性を有し、発泡後均一な塗工膜を得ることができた。

比較例 3

- 20 イオン交換水 500 g に、アジピン酸-ジエタノールアミン縮合物 2 g、コロイダルシリカ 20 % 水溶液 60 g および食塩 100 g を加えた後、硫酸で pH を 3.4 から 3.6 に調整し、均一に混合してこれを懸濁重合用水相とした。

- 25 アクリロニトリル 150 g、メタクリロニトリル 100 g、メタクリル酸メチル 10 g、アゾビスイソブチロニトリル 2 g およびイソペンタン 50 g を混合し、攪拌し、溶解して、これを懸濁重合用油相とした。

水相と油相を混合し、ホモミキサーで 7,000 rpm で 2 分間攪拌して懸濁液とした。これをセパラブルフラスコに移して窒素置換をしてから、攪拌しつつ 70 °C で 20 時間重合反応せしめた。

重合反応後冷却し、濾過して固形分70%の湿粉を得た。これを風乾し、粉碎して目的とするマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は10~40 μ mとかなりばらつきがみられた。

- 5 EVAペースト中に分散させコーターにて紙に塗工したところ、分散不良の凝集体によると思われる凹凸を有し、発泡後均一な塗工膜を得ることができなかった。

実施例3

- 10 アジピン酸-ジエタノールアミン縮合物2gの代わりにポリペプチド(平均分子量600)2gを用いる他は、比較例3と同様にして調整し、目的とするマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は15~25 μ mであった。

EVAペースト中に分散させコーターにて紙に塗工したところ、滑らかな塗工性を有し、発泡後均一な塗工膜を得ることができた。

実施例4

- 15 水系のアジピン酸-ジエタノールアミン縮合物2gの代わりにポリペプチド(平均分子量1,000)2gを用いる他は、比較例3と同様にして調整し、目的とするマイクロカプセルを得た。

得られたカプセルの粒径は25~35 μ mであった。

- 20 EVAペースト中に分散させコーターにて紙に塗工したところ、滑らかな塗工性を有し、発泡後均一な塗工膜を得ることができた。

請求の範囲

1. エチレン性不飽和モノマーおよび膨張剤を含有する重合性混合物を懸濁重合に付して生成重合体により膨張剤をマイクロカプセル化した熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法であって、ポリペプチドおよびその誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を分散安定剤として存在せしめて上記懸濁重合を実施することを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造方法。
- 5
2. ポリペプチドがコラーゲン蛋白質を加水分解して得られるポリペプチドである請求項1記載の方法。
- 10
3. ポリペプチドの平均分子量が12,000以下である請求項1または2に記載の方法。
- 15
4. ポリペプチドの誘導体がカチオン化ポリペプチド、高級アルキルカチオン化ポリペプチド、エステル化ポリペプチドおよび脂肪酸とポリペプチドの縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の方法。

補正書の請求の範囲

[2001年8月16日(16.08.01)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び3は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後) エチレン性不飽和モノマーおよび膨張剤を含有する重合性混合物を懸濁重合に付して生成重合体により膨張剤をマイクロカプセル化した熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法であって、ポリペプチドおよびその誘導体よりなる群から選ばれそして平均分子量が12,000以下である少なくとも1種の化合物を分散安定剤として存在せしめて前記懸濁重合を行うことを特徴とする熱膨張性マイクロカプセルの製造方法。
- 10 2. ポリペプチドがコラーゲン蛋白質を加水分解して得られるポリペプチドである請求項1記載の方法。
3. (補正後) ポリペプチドの平均分子量が100～5,000である請求項1または2に記載の方法。
- 15 4. ポリペプチドの誘導体が、カチオン化ポリペプチド、高級アルキルカチオン化ポリペプチド、エステル化ポリペプチドおよび脂肪酸とポリペプチドの縮合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J13/16, C08F2/18, C08J9/20, C09D7/12, C09D11/00, C08L89/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J13/16, C08F2/18, C08J9/20, C09D7/12, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-286534, A (Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.), 12 December, 1987 (12.12.87), Full text, especially, page 3, upper left column, line 12 to upper right column, line 1 (Family: none)	1-4
Y	JP, 11-209504, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claims; Par. No. [0011], [0012], [0023] & WO, 99/37706, A1 & EP, 1054034, A1 & TW, 418227, A	1-4
Y	US, 5155128, A (Casco Nobel AB), 13 October, 1992 (13.10.92), Claims & EP, 486080, A2 & AU, 9187077, A & SE, 9003600, A & NO, 9104404, A & CA, 2055203, A & FI, 9105247, A & PT, 99487, A & TW, 203072, A & NZ, 240512, A & ES, 2082921, T3 & KR, 166079, B1	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2001 (19.06.01)Date of mailing of the international search report
10 July, 2001 (10.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02300

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 49-21610, B1 (Sakata Co., Ltd.), 03 June, 1974 (03.06.74), Full text (Family: none)	1-4
PY	JP, 2000-159823, A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 13 June, 2000 (13.06.00), Par. No. [0018] (Family: none)	1-4
A	JP, 56-143229, A (Kanebo NSC Ltd.), 07 November, 1981 (07.11.81), (Family: none)	1-4
A	JP, 9-31371, A (Nippon Paint Co., Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), (Family: none)	1-4
A	JP, 6-313130, A (New Oji Paper Co., Ltd.), 08 November, 1994 (08.11.94), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01J13/16, C08F2/18, C08J9/20, C09D7/12, C09D11/00, C08L89/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B01J13/16, C08F2/18, C08J9/20, C09D7/12, C09D11/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-286534, A (松本油脂製薬株式会社) 12.12月.1987 (12.12.87) 公報全文、特に、p.3, 左上欄, 第12行-右上欄第1行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP, 11-209504, A (呉羽化学工業株式会社) 3.8月.1999 (03.08.99) 特許請求の範囲、段落【0011】【0012】【0023】 &WO, 99/37706, A1 &EP, 1054034, A1 &TW, 418227, A	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	19.06.01	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JPI) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 慶子 4Q 8014 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5 1 5 5 1 3 8, A (Casco Nobel AB) 13.10月.1992 (13.10.92) 特許請求の範囲 &EP, 4 8 6 0 8 0, A 2 &AU, 9 1 8 7 0 7 7, A &SE, 9 0 0 3 6 0 0, A &NO, 9 1 0 4 4 0 4, A &CA, 2 0 5 5 2 0 3, A &FI, 9 1 0 5 2 4 7, A &PT, 9 9 4 8 7, A &TW, 2 0 3 0 7 2, A &NZ, 2 4 0 5 1 2, A &ES, 2 0 8 2 9 2 1, T 3 &KR, 1 6 6 0 7 9, B 1	1-4
Y	JP, 4 9 - 2 1 6 1 0, B 1 (株式会社阪田商会) 3.6月.1974 (03.06.74) 公報全文 (ファミリー無し)	1-4
PY	JP, 2 0 0 0 - 1 5 9 8 2 3, A (旭電化工業株式会社) 13.6月.2000 (13.06.00) 段落【0018】 (ファミリー無し)	1-4
A	JP, 5 6 - 1 4 3 2 2 9, A (カネボウエヌエスシー株式会社) 7.11月.1981 (07.11.81) (ファミリー無し)	1-4
A	JP, 9 - 3 1 3 7 1, A (日本ペイント株式会社) 4.2月.1997 (04.02.97) (ファミリー無し)	1-4
A	JP, 6 - 3 1 3 1 3 0, A (新王子製紙株式会社) 8.11月.1994 (08.11.94) (ファミリー無し)	1-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.